

固体超强酸于多孔高硅氧纤维的负载及其在酯化中的应用<sup>\*</sup>林金溪<sup>1,2</sup>,何 静<sup>2</sup>,丁马太<sup>2</sup>,陈立富<sup>2</sup>

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 材料学院特种先进材料实验室,高性能陶瓷纤维教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 以溶胶浸渍法,将  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸负载到由酸沥滤工艺制备的多孔高硅氧纤维上,并用于催化合成乙酸正丁酯。研究表明,该催化剂具有用量少,酯收率较高,产物易于分离等优点;而且使用寿命长,重复用于 5 次合成后,酯化率仍高于 70%。

**关键词:** 多孔高硅氧纤维;固体超强酸;酯化

**中图分类号:** TQ 342.86

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2012)02-0227-04

## 1 引言

多孔无机纤维具有比表面积大、耐高温、热稳定性和化学稳定性高、强度高优点,适于用作催化剂载体、生物催化剂载体等<sup>[1]</sup>。高硅氧纤维具有较高的纯度,可以避免由金属离子引起的副作用,尤适于这些应用。无碱玻璃纤维(E-glass)碱金属质量分数(下同)低于 1%,主要成分为二氧化硅、氧化硼、氧化铝、氧化钙和氧化镁。经过酸洗后,除了还残有少量氧化铝、氧化钙等金属氧化物外,高达 95%~98%是以多孔的骨架形态存在的  $\text{SiO}_2$ <sup>[2]</sup>。经高温烧结,纤维致密度提高,力学性能相应得以提高,就得到商品化的高硅氧纤维。已广泛应用于保温、密封、过滤等领域。

乙酸正丁酯<sup>[3]</sup>通常是以浓硫酸为催化剂,由乙酸、正丁醇通过酯化合成。但副反应严重,产物不纯、色深,设备腐蚀严重,且污染环境等。近年来改用固体超强酸催化,已见初效;但催化剂用量大,致成本高<sup>[4,5]</sup>。有报道, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  型负载固体纳米催化剂可提高比表面积;但多为粉体材料,易团聚,影响催化效果,且难以分离,易于造成产品和环境污染<sup>[6]</sup>,应用受到了限制。

迄今为止, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  超强酸是已开发多种固体超强酸<sup>[7-16]</sup>中酸性最强的。本文采用酸沥滤工艺,制备多孔高硅氧纤维<sup>[2]</sup>;通过  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  溶胶浸渍,制备多孔纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸。旨在制备一种不易团聚、且易于与反应体系分离的催化剂材料,并用于乙酸正丁酯合成。

## 2 实验

### 2.1 主要试剂

丙酮、盐酸、氯化锆、无水乙醇、浓硫酸、冰醋酸、

正丁醇、氢氧化钠,均为 AR 级;水为二次蒸馏水;无碱玻璃纤维由江苏九鼎新材料有限公司提供。

### 2.2 多孔高硅氧纤维的制备

称取 1.4g 无碱玻璃纤维,丙酮清洗后,置于烘箱中,110℃×6h。转移到 3mol/L 的 HCl 溶液中,90℃×12h。多次超声清洗,至清洗液为中性。置于烘箱中,110℃×12h。即制得高比表面积的多孔高硅氧纤维。

### 2.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 溶胶制备<sup>[17]</sup>

6g 乙醇和 1.35g 氧氯化锆于烧杯中加热溶解,冷至室温,搅拌下滴加 13g 乙醇、0.34g 水和 1g 98% 浓硫酸的混合溶液,可见白色沉淀析出。滴加完毕后,继续搅拌至成透明溶胶,即得到硫酸化的  $\text{ZrO}_2(\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2)$  溶胶。

### 2.4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸于多孔高硅氧纤维的负载

多孔高硅氧纤维浸入  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  溶胶并超声振荡 1h 后,取出,置于烘箱中,80℃×2h;置于马弗炉中,550℃×3h。冷却至室温,得到多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸。热处理旨在提高超强酸与多孔高硅氧纤维之间的结合力。

### 2.5 乙酸正丁酯的合成以及产物的表征

31.1g(0.518 mol)冰醋酸、48.9g(0.673mol)正丁醇和 1.6g 多孔高硅氧纤维负载  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸分别加入到磨口三颈瓶中。三颈瓶之中口安装接有冷凝回流装置的分水器;两个侧口分别作为安装温度计和取样之用。磁力搅拌,加热,从出现第一滴回流液时(约 120℃)开始计时。维持在回流温度下反应。定时取样 0.50mL,用标准的 NaOH 溶液滴定,测定乙酸的转化率(酯化率),并以此<sup>[18]</sup>评价催化剂的活性。

$$\text{转化率} = (1 - V_t/V_0) \times 100\%$$

式中, $V_0$ 、 $V_t$  分别表示反应初始和某一时刻取样所耗标准 NaOH 溶液体积。

反应结束,冷却反应物,改回流装置为蒸馏装置,冷水冷却接受瓶,收集 126℃ 的馏分。经红外确认,产物为乙酸正丁酯,不含副产物。

### 2.6 测试方法

比表面积: BET 法。表面形貌: 扫描电镜(SEM)(LEO-1530,德国 LEO 公司)。元素组成: 扫描电镜附

\* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51072169)

收到初稿日期:2011-06-29

收到修改稿日期:2011-11-28

通讯作者:陈立富

作者简介:林金溪 (1985—),男,福建漳浦人,硕士,师承陈立富教授,从事陶瓷纤维及其复合材料方面的研究。

件能谱分析仪(SEM-EDX)。相组成:X'Pert Pro 衍射仪(XRD)(荷兰 PANALYTICAL 公司)。采用 KBr 压片法,由 Nicolet Avator 360 傅立叶红外光谱仪(FT-IR)考察乙酸丁酯、固体超强酸的形成过程。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 催化剂的研究

##### 3.1.1 预处理纤维的 SEM 分析

由图 1 可见,未清洗的 E-glass 纤维原丝表面有层有机物;丙酮清洗后表面光滑,无杂质。

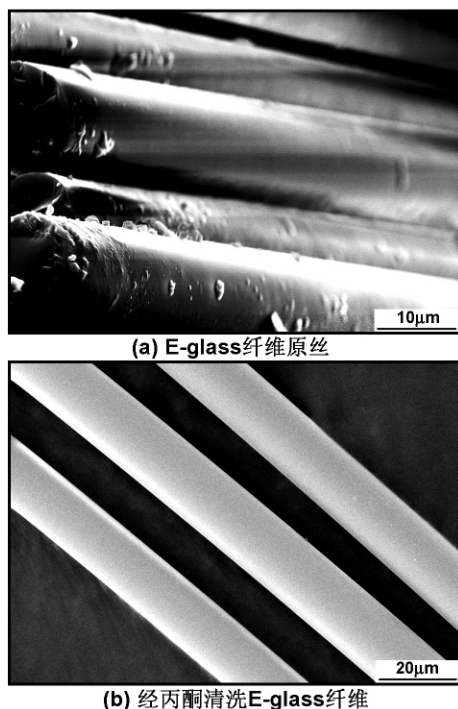


图 1 E-glass 纤维原丝和经过丙酮处理的 E-glass 纤维的 SEM 照片

Fig 1 SEM micrographs of E-glass fibres before and after acetone washing, showing size removal

酸沥滤后,纤维失重 42%。BET 法测得,其比表面积为  $231.61\text{m}^2/\text{g}$ ,平均孔径为  $2.44\text{nm}$ ,EDX 能谱上出现 Si,O 的特征强吸收峰,表明 E-glass 纤维原有的 Al,Ca,Mg 等元素已被洗去,只剩下多孔的  $\text{SiO}_2$  骨架,属于高硅氧纤维。酸沥滤纤维浸渍  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸的表现形貌如图 2 所示。负载后纤维表面存在的微小颗粒经 EDX 分析,系由 Zr,S,O 元素组成。说明  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸已负载在多孔高硅氧纤维上。

##### 3.1.2 FT-IR 分析

图 3 是  $\text{ZrO}_2$  粉末、固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、多孔高硅氧纤维负载的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的 FT-IR 谱图。

固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  分别在  $1264$ 、 $1108$ 、 $1015\text{cm}^{-1}$  出现吸收峰。据文献报道<sup>[19]</sup>, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  型固体超强酸中,硫酸根的两个氧原子,与金属氧化物表面的一个金属离子作用时,表现为螯合式双配位态;

而分别与表面两个金属离子作用时,则具有桥式双配位态结构。在 FT-IR 光谱中,螯合式双配位态有 4 个特征吸收峰( $1240\sim 1230$ 、 $1125\sim 1090$ 、 $1035\sim 995$ 、 $960\sim 940\text{cm}^{-1}$ ),桥式双配位态也有 4 个特征吸收峰( $1195\sim 1160$ 、 $1110\sim 1105$ 、 $1035\sim 1030$ 、 $990\sim 960\text{cm}^{-1}$ )。但前者比后者更为稳定,超强酸中心不易被破坏,有利于催化性能的提高。从 FT-IR 图谱分析得知,本实验所制备的固体超强酸,其  $\text{SO}_4^{2-}$  是以螯合式双配位的形式在  $\text{ZrO}_2$  表面与  $\text{Zr}^{4+}$  作用。

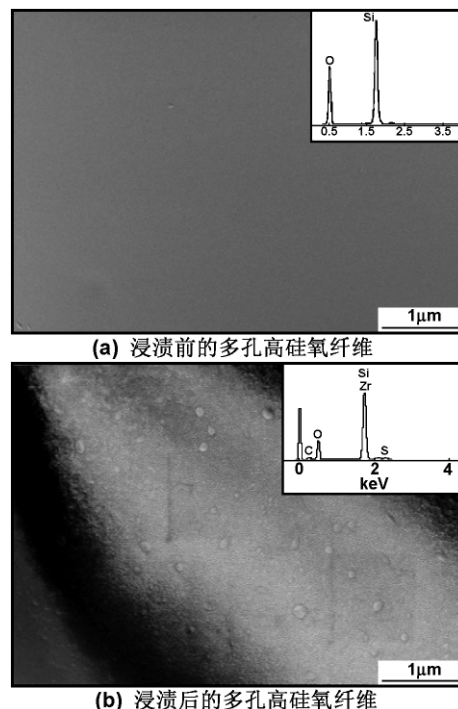


图 2 多孔高硅氧纤维浸渍  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸前后 SEM 照片

Fig 2 SEM micrographs of porous silica fiber before and after impregnation with solid super acid catalyst

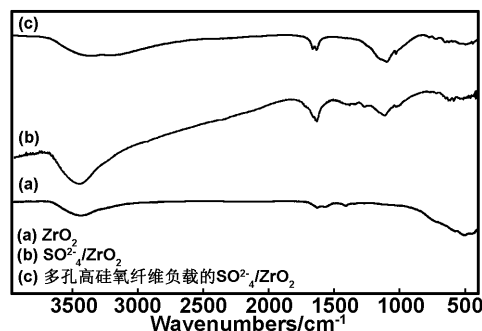


图 3  $\text{ZrO}_2$  粉末, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的 FT-IR 谱图

Fig 3 FT-IR spectra of  $\text{ZrO}_2$  powders,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , and porous silica fibers impregnated with  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

与  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  相比,多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的红外图谱上没有出现新的吸收峰,说明多孔高硅氧纤维与固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  没有新键生成,仅仅是负载与被负载的关系。

3.1.3 XRD 分析

多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的相组成如图 4 所示。 $\text{ZrO}_2$  粉末的 XRD 谱图出现介稳态的四方  $\text{ZrO}_2$  ( $t\text{-ZrO}_2$ ) 晶相衍射峰;而  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  出现了  $\text{ZrO}_2$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  整合物的特征衍射峰,其结构与 FT-IR 所表征的结果相似,与文献[20]报道的  $\text{SO}_4^{2-}$  会抑制  $\text{ZrO}_2$  晶型的转变相符。而多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  与  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体粉末的 XRD 谱图基本一致,表明多孔高硅氧纤维只是作为一种载体,没有与  $\text{ZrO}_2$  发生化学反应。

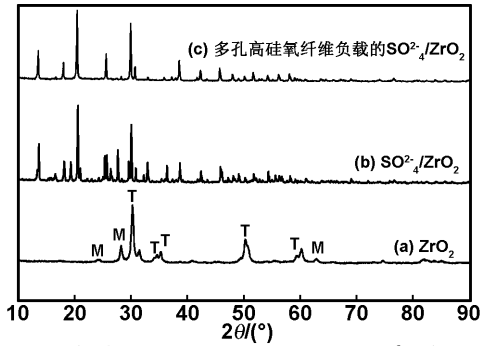


图 4 经 550℃ 热处理后  $\text{ZrO}_2$  粉末,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的 XRD 谱图

Fig 4 XRD patterns of  $\text{ZrO}_2$  powders,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , and porous silica fibers impregnated with  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  after heat-treatment at 550℃

3.2 多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化性能

3.2.1 酯化率

酯化率随酯化反应时间的变化规律如图 5 所示。催化剂用量为反应物的 2%,  $n(\text{正丁醇}):n(\text{己酸})=1.3:1.0$  时,反应时间延长,酯化率提高;但 5h 后,酯化率基本稳定。表明适宜的反应时间约为 5h。

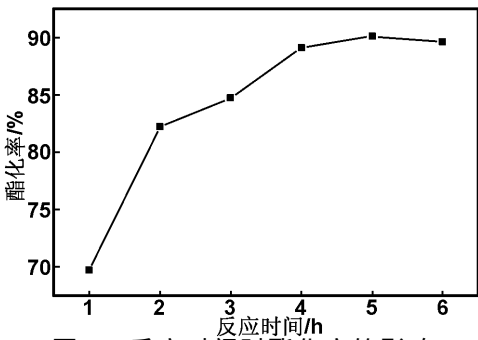


图 5 反应时间对酯化率的影响

Fig 5 Degree of esterification as a function of reaction time

在催化剂用量 2%、 $n(\text{正丁醇}):n(\text{己酸})=1.3:1.0$ 、反应 5h 等相同反应条件下,多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸、质子酸催化剂浓硫酸和粉末的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸各自的催化效果和催化活性见表 1。

可见,多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸催化剂的酯化率优于另外两种。此外,它的副反应少,产物颜色正常,还易于与产物分离。

表 1 不同催化剂对酯化率的影响

Table 1 Degree of esterification for different catalysts

催化剂	反应时间(h)	
	3	5
液体浓硫酸	78.1%	83.1%
粉末超强酸	83.6%	85.5%
负载多孔玻纤超强酸	84.7%	90.1%

3.2.2 重复使用性能

反应结束后经过滤回收的催化剂,置于烘箱中,  $110^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ ,然后重新用于催化酯化反应,考察多孔高硅氧纤维负载的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸催化剂的重复使用性能。催化剂用量同样是 2%,  $n(\text{正丁醇}):n(\text{己酸})=1.3:1.0$  也不变,在回流温度下反应 5h,结果见表 2。

表 2 催化剂重复使用性能

Table 1 Degree of esterification as a function of recovery number

重复使用次数	1	2	3	4	5	6
酯化率(%)	90.1	88.7	83.5	77.5	73.3	63.9

在反应过程中,催化剂的组成、结构和物化性质时刻在改变着,因此它只能在有效的时间内保持较高的催化活性。催化剂失活机理有以下几点<sup>[20,21]</sup>: (1) 催化剂表面的酸中心数减少; (2) 结焦积炭; (3) 催化剂中毒,高价态 S 从 +6 价还原为 +4 价,导致表面酸强度减小,其中,结焦积炭是催化剂失活的主要原因。在有机反应过程中,由于反应物、产物在催化剂表面吸附、脱附及表面反应,炭及体系杂质会吸附、沉积在催化剂活性部位上造成积炭,而使催化剂的活性下降。表 2 表明,即使经过 5 次重复使用后,酯化率仍旧保持在 70% 以上,表现出了良好的催化性能。

4 结 论

采用酸沥滤工艺和溶胶法制备多孔高硅氧纤维为载体的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸,并将其用于催化合成乙酸正丁酯。由于该催化剂具有较大的比表面积,催化剂用量少,催化效率高,并易于回收再利用。经过 5 次重复使用后,对乙酸正丁酯的催化效率仍旧高于 70%,表现出了良好的重复使用性能。

参考文献:

[1] 姜肇中,邹宁宇,叶鼎铨. 玻璃纤维应用技术[M]. 北京:中国石化出版社,2004. 1118.  
[2] 张耀明,李巨白. 玻璃纤维与矿物棉全书[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 866.  
[3] 董镜华,蔡丽华,白爱民,等. [J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(8): 12-15.  
[4] 胡健平,储伟,邱发礼,等. [J]. 合成化学, 2000, 8(5): 413-418.  
[5] 廖世军,杨兆禧,张小玲,等. [J]. 分子催化, 1998, 12(1): 53-58.

- [6] 张 萍, 李 平, 贾振斌, 等. [J]. 精细化工, 2003, 20(3): 160-162.
- [7] Benjaram M R, Pavani M S, Vangala R R. [J]. J Mol Catal A-Chem, 2005, 225(1): 71-78.
- [8] 张 强, 矫庆泽, 闵恩泽. [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(6): 1130-1132.
- [9] Satoshi F, Hiromi M, Kazushi A. [J]. Appl Catal A-Gen, 2004, 269(1-2), 187-191.
- [10] 高 鹏, 崔 波. [J]. 石油化工, 2004, 33(1): 5-8.
- [11] 宋国新, 王 琳, 薛华欣, 等. [J]. 高等学校化学学报, 2003, 1(1): 130-134.
- [12] 陈同云, 万玉宝, 刘菊红, 等. [J]. 无机化学学报, 2003, 19(2): 165-167.
- [13] Hiromi M, Hiromi S, Hideo N, et al. [J]. Appl Catal A-Gen, 1999, 187(1): 99-106.
- [14] 胡子君, 凌立成. [J]. 催化学报, 1998, 9(5): 451-454.
- [15] Miao C X, Gao Z. [J]. Mater Chem Phys, 1997, 50(1): 15-19.
- [16] 缪长喜, 华伟明, 高 滋. [J]. 催化学报, 1997, 18(1): 13-16.
- [17] 赵一阳, 王海鹰, 李 响, 等. [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(2): 382-384.
- [18] 张学富, 陈同云. [J]. 辽宁化工, 2005, 34(12): 513.
- [19] Tsutomu Y, Yuo J, Kozo T. [J]. J Phys Chem, 1986, 90(14): 3148-3152.
- [20] 张 萍, 刘 鹏. [J]. 河北工业科技, 2003, 20(3): 46-49.
- [21] 姜 波, 张利新, 赵立方. [J]. 辽宁化工, 2003, 32(10): 426-427, 452.
- [22] 陈建民, 缪长喜. [J]. 高等学校化学学报, 1995, 17(5): 797-799.

## Preparation of porous silica fibers impregnated with superacid and its application in esterification

LIN Jin-xi<sup>1,2</sup>, HE Jing<sup>2</sup>, DING Ma-tai<sup>2</sup>, CHEN Li-fu<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** E-glass fibers were acid-leached to prepare porous silica fibers. The fibers were impregnated with sol and heat-treated to produce  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid superacid catalyst. This catalyst was used in the synthesis of n-butyl acetate. It had been found that the solid catalyst has high surface area and high activity. It is more effective than liquid superacid or nano-powder supported solid superacid. Consequently, the catalyst consumption can be reduced and the yield of esterification is improved. Moreover, this catalyst can be recovered easily by filtration. After 5 times of recovery, the catalyst can still give a good esterification yield of over 70%.

**Key words:** porous silica fiber; solid superacid; esterification

(上接第 226 页)

## An identification and characterization for the dynamic recrystallization critical conditions of Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V alloy

QUAN Guo-zheng<sup>1</sup>, ZHAO Lei<sup>1</sup>, ZHANG Yan-wei<sup>1</sup>, ZHOU Jie<sup>1</sup>, LI Peng-chuan<sup>2</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. China National Erzhong Group Co., Deyang 618000, China)

**Abstract:** The true stress-strain curves of Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V alloy were achieved by a series of isothermal compression tests under the deformation temperatures 1073-1323K and the strain rates  $0.01-10\text{s}^{-1}$ , which would be taken as the basic data for identifying and further characterizing the critical conditions of dynamic recrystallization(DRX). Through comparison of flow stress curves under different deformation conditions, it's found that in low temperature, high strain rate conditions softening effect is mainly due to dynamic recovery, while in high temperature, low strain rate conditions due to dynamic recrystallization. Based on the true stress-strain data,  $\theta-\sigma$  curves under different deformation conditions were obtained through introducing hard working rate. Combined with the infection criterion of  $\theta-\sigma$  curves, two potential parameters were identified as following: the critical strain and the critical stress for DRX, which contribute to characterizing the initiation of DRX evolution. The Arrhenius equation was introduced for calculating several important material constants such as  $\alpha, \beta, n_1, n_2$ , and further for response surface of the activation energy of DRX to strain rate and deformation temperature. A critical stain model representing the DRX critical conditions is further adopted and the mathematical relation between critical strain and thermodynamic parameters during hot deformation is explicated. Final results show that the maximum inaccuracy of model is 12.9%.

**Key words:** titanium alloy; dynamic recrystallization; activate energy; critical strain